

聚对苯二甲酸乙二酯溶剂诱导结晶研究

II. 表层与断面结构形态形成的探讨*

杨 始 堃 钟 俊 文

(中山大学高分子研究所, 广州, 邮政编码: 510275)

摘 要

溶剂诱导结晶的结构形态与热结晶的有很大差别。本文应用偏光显微镜, 小角激光光散射, 电子扫描显微镜, 进一步研究了形态及其形成, 证明球形堆砌状结构仅在表层形成。在断面能观察到三层的结构形态和溶剂扩散前沿, 并据此测定了溶剂扩散动力学, 表明符合 Fick 方程, 溶剂在表层和内部扩散过程不同, 是表里形态结构各异的原因。

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯、溶剂诱导结晶、结构形态

高聚物的溶剂诱导结晶是高聚物与溶剂相互作用中一个特殊而又重要的问题, 聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 由于其实际应用的价值, 溶剂对其作用问题在加工和应用方面的意义, 以及它易作成非晶态而便于研究的特点, 对 PET 的溶剂诱导结晶的研究, 国内、外均做了不少工作, 我们近年亦对此开展了一系列的研究。本文运用偏光显微镜、小角激光散射、扫描电子显微镜, 研究了表面和断面的结构, 探讨了形态的形成。

首先应对溶剂诱导结晶给予确切的定义: 通常认为, 聚合物在溶剂作用下结晶度增加的过程^[1], 或非晶态的结晶性高聚物与低分子溶剂作用, 在低于通常玻璃化转变温度 (T_g) 下结晶的过程^[2], 更确切地说, 应该是结晶性高聚物在溶剂(或包括其蒸汽)作用下, 在低于通常 T_g 下诱导结晶, 而在高于通常 T_g 时能加速结晶的现象, 我们称之为溶剂诱导结晶 (Solvent-Induced Crystallization, 简称 SINC)。

溶剂诱导结晶的形态结构与热结晶的有很大的差别, 主要是 SINC 生成球形结构形态和空穴。空穴又分表面空穴和内部空穴(空洞)。Desai 和 Wilkes 测得球的直径为 $2\mu\text{m}$ 左右, 且得到球的尺寸不随处理温度及溶剂性质而变的结果^[3], Durning 等则发现薄试样的球直径要比厚试样的小^[4]。关于空穴的成因有几种观点, 一般认为与诱导结晶的过程有关, 且多在表面, Durning^[4] 等发现用二甲基甲酰胺 (DMF) 和二氯甲烷处理时, 表面空穴迅速增长, 但并不向内部进一步扩散; 表面空穴的尺寸和厚度均与球的尺寸和厚度相近; 吕美娟^[5] 认为是在 PET 受溶剂作用后, 大分子向不同的球晶中心聚集, 造成球晶间的空隙结果; Weigmann^[6,7] 和其合作者认为空穴的形成来源于 PET 溶胀时产生了结晶; Jameel^[8] 等则归因于溶剂处理 PET 时, 表面形成一层“表面粗糙物”, 粗糙物脱落

* 1991年5月27日收到

(溶剂洗去)的结果。杨始堃^[9]等的研究成果指出扫描电子显微镜观察到的球状体是球晶,球晶结构形态仅在试样表层形成(用横切面法和蚀刻法制样,SEM 观察所证明),除形成球晶的过程中把溶剂排挤于球晶增长界面导致空穴外,观察到的球晶脱落可能也是空穴的成因之一,至少此现象可把 Durning^[4]和 Jameel^[8]的结果统一起来,还表明了不同溶剂诱导形成的球晶尺寸不同。

实 验 部 分

1. 试样准备

PET 切片为岳阳石化总公司涤纶厂产。用质量比 1:1 的苯酚/四氯化碳作溶剂,测定上述切片压成的薄膜仍具有的特性粘度为 $[\eta] = 0.624 \text{ dl} \cdot \text{g}^{-1}$,并且经 X 射线衍射、密度 ($\rho_{\text{非}} = 1.335 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 证明薄膜是非结晶态。

将薄膜(约厚 $90 \mu\text{m}$) 用不同的溶剂,分别在不同温度下处理不同时间,然后在室温,真空 (2.5 KPa) 下处理 12h。

试样断面的制作:考虑到用切片法获得的断面受切刀口和切断条件的影晌而可能呈现假相,本文采取用液氮冷冻至脆后折断的方法。

2. 观察方法

偏光显微镜:把非晶态 PET 薄膜置于偏光显微镜的物台,调好后滴入溶剂,观察表面形态变化和球晶的形成、增大。用照相法将过程记录下来。

小角激光光散射:用自装的仪器如图 1 所示,作动态过程观察。

扫描电子显微镜:将已用溶剂处理的 PET 试样,包括要观察断面的试样,进行喷涂金后,用 HITACHI-520 型扫描电子显微镜进行形态观察。

结 果 和 讨 论

1. 表面结构形态及其形成

图 2 是偏光显微镜观察球晶增长及最终形成的形态的结果,典型的马尔他“+”字花纹是球晶的结构特征,基本上是单个的,但也有两个联在一起的,及多个聚集在一起的,球晶之间有全消光的黑视场区,可能是结晶把溶剂排挤出球晶增长面之外的结果,也就是空穴形成的第一个原因。照片中还可看到由于球晶脱落

而漂浮于溶剂中的现象,也是空穴成因之一,这是很易理解的,既然当溶剂作用于 PET 表层,先行均匀的渗入和溶胀,紧随着结晶又将溶剂挤至球晶表面之外,形成单个的球状的球晶,从表面脱落下来是完全可能的。

应用小角激光光散射考察结果,同样证明溶剂诱导 PET 结晶首先形成球晶,四叶瓣的散射图形是其判据。随着处理时间的增加,在四叶瓣的图形上,增添了棒晶的散射,已

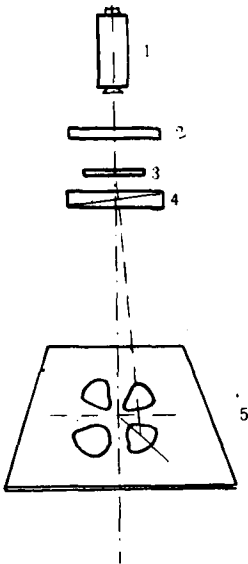


Fig. 1 Small angle laser scattering meter

1. Laser (He-Ne);
2. Polariser;
3. Sample;
4. Polarization analyser;
5. Photographic plate

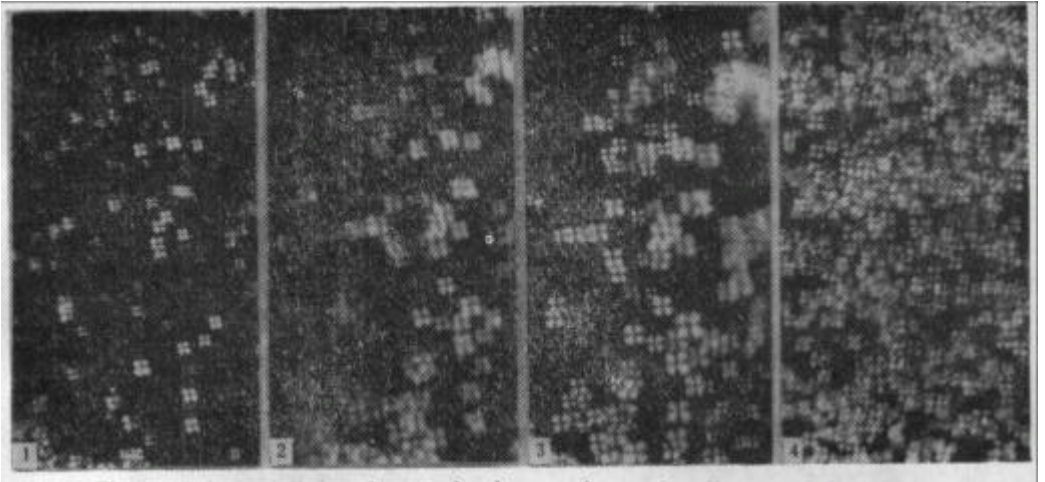


Fig. 2 Polarized light microscopic photograph of spherulite morphology in the process of SINC Treatment time: 40s, 100s, 130s, end

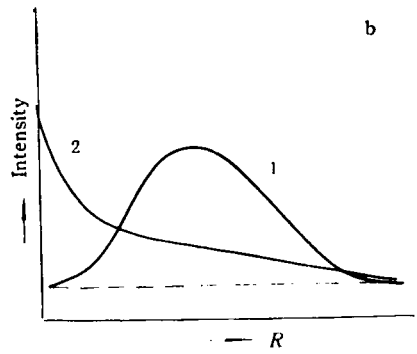
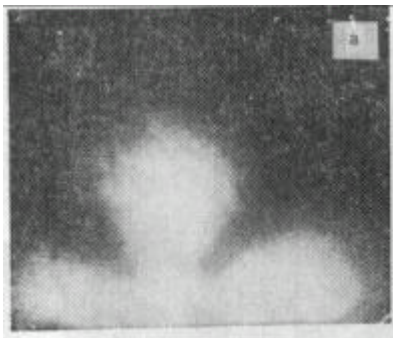


Fig. 3 SALS pattern of PET of SINC (Photograph and schematic diagram of diameter distribution of scattering light intensity) (Solvent: acetone)

a. Photograph b. Distribution of intensity: 1. Spherulite 2. Rodlike crystal

知棒晶散射是散射强度从中心往外衰减,没极大值,棒晶的存在将使四叶图形的中心变得模糊,如图 3 所示。这方面有待进一步分析和检验。

扫描电子显微镜 (SEM) 对形态的观察能得到更细部的图象。首先对表面形态的分析,说明球的直径与用偏光显微镜测得的基本相等,即 SEM 所观察到的球是球晶,它与热结晶得到的球晶是多角形不同。其次球与球之间确存在无高聚物存在的空隙。在重复实验中,我们发现制样影响表面结构,以致影响溶剂诱导结晶作用及其形成的形态,如图 4。仅在用二甲基甲酰胺 (DMF) 作用的试样中观察到球状物堆砌的形态和空穴,球晶的直径均匀,约为 $3.2\mu\text{m}$,此外,在 DMF 处理的试样的 SEM,还可看到其表面还有一些片状的无规则形状的复盖物,这在用四氯乙烷处理后拉伸的试样表面也曾观察到^[10],我们认为这是由于制试样时,未完全消除其表面受较强剪切作用而形成的一层取向较高、分子链堆砌较致密的膜的结果。前已证明拉伸后再处理,虽还能诱导结晶,但比没拉伸的要困难一些,同时会发生应力开裂,难形成球状结构^[11]。看来,取向和致密的表皮膜结构状态的存在,不仅将影响溶剂诱导结晶的过程,也将使表面形态改变,这一情况的存在,在一

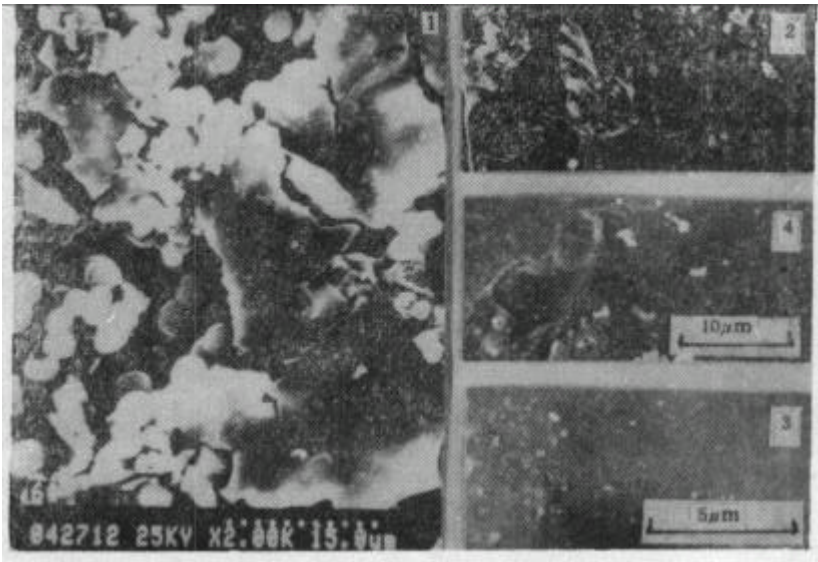


Fig. 4 Surface morphology (SEM) of PET of SINC

1. DMF; 2. Acetone; 3. Chloro-propylene oxide; 4. Dioxane

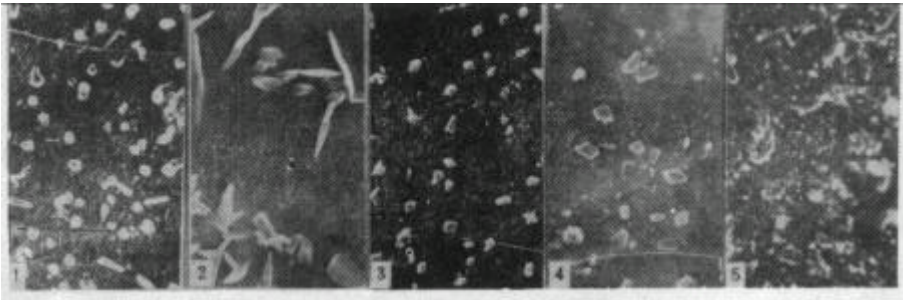


Fig. 5 SEM micrograph of the surface of PET treated with solvent vapor
(treatment temperature: 40°C)

1. Benzene; 2. Dioxane; 3. Acetone; 4. Chloro-propylene oxide; 5. DMF

一定程度上可说明有时观察不到溶剂诱导结晶形成的球状结构形态特征的原因,如图4中其他几个试样的结果。

图5是用溶剂蒸汽处理的试样的SEM,观察到结晶状沉积物,不同溶剂的晶形不同,这是溶剂蒸汽吸附于试样表面成液膜,液膜状的溶剂作用PET,不仅进行溶剂诱导结晶作用,而且同时把PET中的以环状三聚体为主的低分子物萃取出来,沉积结晶于表面。将试样浸泡于溶剂时,低聚物溶于溶剂,故观察不到这现象。然而,这结果提醒我们:与溶剂诱导结晶过程同时进行的,还有一个低聚体的萃取过程,它对溶剂诱导结晶的影响尚待探讨。

2. 断面结构形态

采用切片法^[9]和蚀刻法^[12]研究断面结构形态的结果,证明球状堆砌结构仅在表层形成,有时在接近表层的部分可看到少量的空穴。本文采取冷冻至脆后折断的制样方法,根据的原理是结晶与非结晶部分受力断裂不同,球晶与球晶之间的联系比较晶内弱,因此断

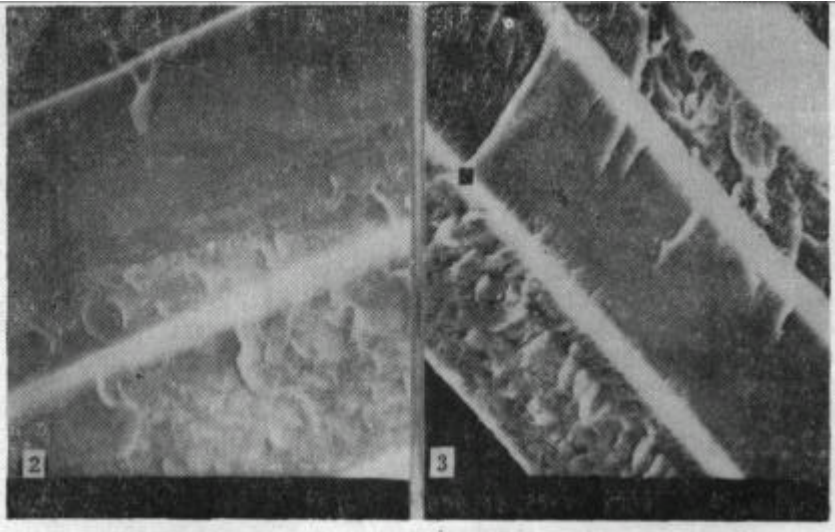


Fig. 6 Fracture surface morphology of PET treated with solvent
2. Benzene; 3. DMF

裂时裂口的形态与其结构有关,可通过分析来了解溶剂诱导结晶的作用过程,从而对上述两法得到的结果作出进一步的验证。

图 6 是部分试样的 SEM,基本上可看到三层不同形态的结构:外层为球状堆砌,第二层呈条或长块的形态,第三层是由亮条-溶剂扩散前沿与第二层分开的更里一层,这一层或比较平滑,或有应力纹,总之,再次表明球状的结构形态是在表层,同时,由于表层形成球晶之后,使溶剂渗入到第二层时不可能是均匀的,先接触到溶剂的先结晶,而形成的结晶又将改变溶剂渗入的途径,所以也就不可能如表层那样先同时溶胀再往结晶核聚集而形成球状球晶了。

3. 应用扩散前沿测定溶剂在 PET 中的扩散动力学

在断面形态中,我们观察到的亮条,在切片法制的试样中未观察到,它与外表面的距离与溶剂作用的时间有关,判断为溶剂扩散前沿,定义与外表面的距离为扩散深度 (h),按 Fick 定律,它应与时间的 $1/2$ 次方成正比:

$$h = k\sqrt{t} = Dt^{\frac{1}{2}}$$

式中, t 为作用(扩散)时间; k 为比例系数,应与扩散系数(D)一样。

图 7 是应用 DMF 作用 PET 试片所得的结果,在 100s 左右,关系 $h \sim t^{\frac{1}{2}}$ 分为两部分:不同斜率的直线,这表明亮条确系溶剂扩散的前沿所呈现的结构形态,同时也说明扩散深度在 $40\mu\text{m}$ 之前与之后,溶剂有不同的扩散系数,这与断面形态分析所得出的观点是相对应的。

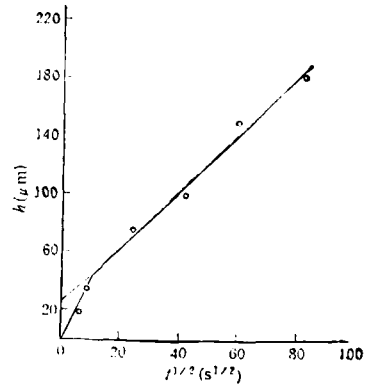


Fig. 7 Depth of diffusion vs $t^{\frac{1}{2}}$
Solvent: DMF Temperature: 21°C

参 考 文 献

- [1] 董炎明、匡志祥,合成纤维工业,1986,1,9
 [2] 冯新德、张鸿志、林其梭,饱和聚酯与缩聚反应,科学出版社,第一版,1986
 [3] Desai, A.B., Wilkes, G.L., *J. Polym. Sci. Sympos.*, 1974, 46, 291
 [4] Durning, C.J., Rebenfeld, L., Russel, W. B., Weigmann, H.D., *J. Polym. Sci., Part B; Polym. Phys.*, 1986, 24, 1341
 [5] 吕美娟,合成纤维工业,1986,4,11
 [6] Weigmann, H.D., Ribnick, A.S., *Text. Res. J.*, 1974, 44, 176
 [7] Weigmann, H. D., Scott, M.G., Ribnick, A.S., Rebenfeld, L., *Text. Res. J.*, 1976, 46, 574
 [8] Jameel, H., Noether, H., Rebenfeld, L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, 27, 773
 [9] 杨始莹、黎少桦、陈玉君、关德炽、潘鉴元,全国高分子学术论文报告会,预印集,武汉,1987,p.700
 [10] 杨始莹、邢宪生、陈玉君、林少琨、潘鉴元,中山大学学报,1985,7,75
 [11] 杨始莹、李芳、陈玉君,合成纤维简讯,1986,1,1
 [12] 杨始莹、关德炽、陈玉君、钟俊文、潘鉴元,全国高分子学术论文报告会预印集,成都,1989,p.885

STUDIES OF SOLVENT INDUCED CRYSTALLIZATION OF POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE)

II. FORMATION OF SURFACE AND FRACTURE MORPHOLOGY

YANG Shikun, ZHONG Junwen

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou, Post code: 510275)

ABSTRACT

The morphology of quenched poly(ethylene terephthalate) "PET" films crystallized by several kinds of organic solvents or its saturated vapors are studied by the SEM, SALS and PLM. It has been shown that the spherulite ball like structure is formed only in the surface-layer, and the structure of fracture can be divided into three layers according to difference of morphology. Depth of diffusion (h) depends on the time of solvent treatment (t). The plot of h vs $t^{1/2}$ is linear.

Key words Poly(ethylene terephthalate), Solvent induced crystallization, Surface morphology, Fracture morphology